





BEST AVAILABLE COPY*See English Equivalent US 6,380,301***THERMALLY CONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION**

Patent number: JP2001139815
Publication date: 2001-05-22
Inventor: ENAMI HIROSHI; ONISHI MASAYUKI; OKAWA SUNAO; AMAKO MASAOKI
Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE
Classification:
- **international:** C08L83/04; C08K3/00; C08K5/56; C08K9/06
- **europaean:**
Application number: JP19990324086 19991115
Priority number(s): JP19990324086 19991115

Also published as:

 EP1101798 (A2)
 US6380301 (B1)
 EP1101798 (A3)
 EP1101798 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP2001139815**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermally conductive silicone rubber composition having good handling characteristics and moldability even when a large amount of a thermally conductive filler is incorporated to obtain a silicon rubber having high thermal conductivity. **SOLUTION:** The thermally conductive silicone rubber composition comprises at least (A) a curable organopolysiloxane, (B) a curing agent, and (C) a thermally conductive filler, and the surface of the component (C) having been treated with (D) an oligosiloxane represented by the formula: $(R1O)_aSi(OSiOR23)(4-a)$ (wherein R1 is an alkyl group; R2 is the same or different aliphatic unsaturated bond-free monovalent hydrocarbon group; and a is 1, 2 or 3) or an oligosiloxane represented by the formula $(R1O)_aR2(3-a)SiO[R22SiO]_nSi(OSiR23)_bR2(3-a)$, wherein R1 is an alkyl group; R2 is the same or different aliphatic unsaturated bond-free monovalent hydrocarbon group; a is an integer of 1-3; b is an integer of 1-3; and n is an integer of ≥ 0 .

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139815

(P2001-139815A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	4 J 0 3 5
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/56		5/56	
9/06		9/06	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-324086

(22) 出願日 平成11年11月15日 (1999. 11. 15)

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 江南 博司

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 大西 正之

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】

【課題】 高熱伝導性のシリコンゴムを得るために、熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性および成形性が良好である熱伝導性シリコンゴム組成物を提供する。

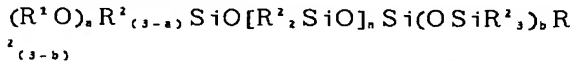
【解決手段】 (A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤から少なくともなる熱伝導性シリコンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)一般式： $(R^1O)_aSi(O SiR^2)_b$ (式中、 R^1 はアルキル基であり、 R^2 は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 a は1、2、または3である。)で表されるオリゴシロキサン、または一般式： $(R^1O)_aR^2_{3-a}SiO[R^2SiO]_nSi(O SiR^2)_bR^2_{3-b}$ (式中、 R^1 はアルキル基であり、 R^2 は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 a は1~3の整数であり、 b は1~3の整数であり、 n は0以上の整数である。)で表されるオリゴシロキサンで処理されていることを特徴とする熱伝導性シリコンゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤から少なくともなる熱伝導性シリコンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)一般式：



(式中、 R^1 はアルキル基であり、 R^2 は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 a は1～3の整数である。)で表されるオリゴシロキサン、または一般式：



(式中、 R^1 はアルキル基であり、 R^2 は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 a は1～3の整数であり、 b は1～3の整数であり、 n は0以上の整数である。)で表されるオリゴシロキサンで処理されていることを特徴とする熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項2】 (D)成分の処理量が、(C)成分100重量部に対して0.1～10重量部であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項3】 (C)成分がアルミナ粉末であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項4】 (C)成分が、(C-1)平均粒径が5～50 μm である球状のアルミナ粉末と(C-2)平均粒径が0.1～5 μm である球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物であることを特徴とする、請求項3記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項5】 (C-1)成分と(C-2)成分との混合物が、(C-1)成分30～90重量%と(C-2)成分10～60重量%からなることを特徴とする、請求項4記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項6】 (C)成分の含有量が、(A)成分100重量部に対して500～2,500重量部であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項7】 熱伝導性シリコンゴム組成物が、ヒドロシリル化反応硬化型、または縮合反応硬化型のものであることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱伝導性シリコンゴム組成物に関し、詳しくは、高熱伝導性のシリコンゴムを得るために、熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性および成形性が良好である熱伝導性シリコンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、トランジスター、IC、メモリー

素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドICの高密度・高集積化に伴って、これらを効率よく放熱するために各種の熱伝導性シリコンゴム組成物が使用されている。このような熱伝導性シリコンゴム組成物としては、ビニル基を含有するオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、熱伝導性充填剤、アミノシラン、エポキシシランおよびアルキルチタネートから選択される接着付与剤、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコンゴム組成物(特開昭61-157569号公報参照)、一分子中に平均2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に平均3個以上のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン、酸化亜鉛と酸化マグネシウムからなる熱伝導性充填剤、充填剤処理剤、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコンゴム組成物(特開昭62-184058号公報参照)、一分子中に少なくとも0.1モル%のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒径が10～50 μm である球状アルミナ粉末と平均粒径が10 μm 未満である球状または非球状アルミナ粉末、および白金または白金系化合物からなる熱伝導性シリコンゴム組成物(特開昭63-251466号公報参照)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒径が0.1～5 μm である無定型アルミナ粉末と平均粒径が5～50 μm である球状アルミナ粉末、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコンゴム組成物(特開平2-41362号公報参照)、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒径が5～20 μm の熱伝導性充填剤、接着助剤、および白金および白金系化合物からなる熱伝導性シリコンゴム組成物(特開平2-97559号公報参照)等の付加反応で硬化する熱伝導性シリコンゴム組成物が提案されている。

【0003】しかしながら、このような熱伝導性シリコンゴム組成物において、これを硬化して得られるシリコンゴムの熱伝導率を向上させるためには、この組成物中の熱伝導性充填剤の含有量を多くしなければならないが、得られるシリコンゴム組成物の取扱性および成形性が悪くなるという問題があった。

【0004】

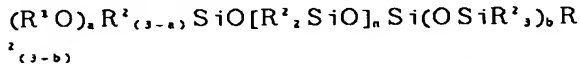
【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に達した。すなわち、本発明の目的は、高熱伝導性のシリコンゴムを得るために、熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性および成形性が良好である熱伝導性シリコンゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、(A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤から少なくともなる熱伝導性シリコーンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)一般式：



(式中、 R^1 はアルキル基であり、 R^2 は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 a は1～3の整数である。)で表されるオリゴシロキサン、または一般式：



(式中、 R^1 はアルキル基であり、 R^2 は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 a は1～3の整数であり、 b は1～3の整数であり、 n は0以上の整数である。)で表されるオリゴシロキサンで処理されていることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、(A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤から少なくともなる熱伝導性シリコーンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)オリゴシロキサンで処理されていることを特徴とする。本組成物の硬化機構は限定されず、例えば、ヒドロシリル化反応、縮合反応、およびフリーラジカル反応が挙げられ、好ましくは、ヒドロシリル化反応、または縮合反応である。

【0007】(A)成分の硬化性オルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、本組成物がヒドロシリル化反応硬化型のものである場合には、(A)成分は、一分子中に平均0.1個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることを特徴とし、好ましくは、一分子中に平均0.5個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることを特徴とし、特に好ましくは、一分子中に平均0.8個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることを特徴とする。これは、一分子中のケイ素原子結合アルケニル基の平均値が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるからである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、好ましくは、ビニル基である。また、このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キ

シリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25℃における粘度が50～100,000mPa・sであることが好ましく、さらに、100～50,000mPa・sであることが好ましい。これは、25℃における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。また、このオルガノポリシロキサンはこれらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの重合体の混合物である。

【0008】このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式： $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $CH_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマーが挙げられる。

【0009】また、本組成物が縮合反応硬化型のものである場合には、(A)成分は、一分子中に少なくとも2個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノポリシロキサンであることを特徴とする。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；ヒドロキシ基等のアルケノキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ

基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基等のアシロキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；イソプロベニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基等のアミド基が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサン中のシラノール基またはケイ素原子結合加水分解性基以外のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；2-フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25℃において20~100,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、100~100,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、25℃における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。

【0010】このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリル基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチル基封鎖ジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【0011】また、本組成物がフリーラジカル反応硬化型のものである場合には、(A)成分の硬化性オルガノポリシロキサンは限定されないが、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル

基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、ビニル基、フェニル基である。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25℃における粘度が50~100,000mPa・sであることが好ましく、さらに、100~50,000mPa・sであることが好ましい。これは、25℃における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。また、このオルガノポリシロキサンはこれらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの重合体の混合物である。

【0012】このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式： $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $CH_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマーが挙げられる。

【0013】本組成物がヒドロシリル化反応硬化型のものである場合には、(B)成分の硬化剤は、一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと白金系触媒からなるものである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロア

ルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3, 3, 3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25℃における粘度が1~100,000mPa・sであることが好ましく、特に、1~5,000mPa・sであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状が挙げられる。このオルガノポリシロキサンはこれらの分子構造を有する単一重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの混合物である。

【0014】このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、式： $(C_2H_5)_2SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンコポリマーが挙げられる。

【0015】本組成物において、このオルガノポリシロキサンの含有量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~1.5モルとなる量である。これは本成分の含有量が上記範囲の下限未満となる量であると、得られるシリコンゴム組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴムが非常に硬質となり、表面に多数のクラックを生じたりするからである。

【0016】この白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

【0017】本組成物において、白金系触媒の含有量は、(A)成分に対して本成分中の白金金属が重量単位で0.01~1,000ppmとなる量であり、好ましくは、0.1~500ppmとなる量である。これは、本成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超える量を配合しても得られるシリコンゴム組成物の硬化速度は向上しないからである。

【0018】また、本組成物が縮合反応硬化型のもので

ある場合には、(B)成分は、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシランもしくはその部分加水分解物、および必要に応じて縮合反応用触媒からなることを特徴とする。このシラン中のケイ素原子結合加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基等のアシロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基が挙げられる。また、このシラン中は一価炭化水素基を結合していてもよく、この一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。このようなシランもしくはその部分加水分解物としては、例えば、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、エチルオルソシリケートが挙げられる。

【0019】本組成物において、このシランもしくはその部分加水分解物の含有量は、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、特に、0.1~10重量部であることが好ましい。これは、このシランもしくはその部分加水分解物の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、得られる組成物の貯蔵安定性が低下したり、また、接着性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる量であると、得られる組成物の硬化が著しく遅くなったりする傾向があるからである。

【0020】また、縮合反応用触媒は任意の成分であり、例えば、アミノキシ基、アミノ基、ケトオキシム基などを有するシランを硬化剤として用いる場合には必須ではない。このような縮合反応用触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン酸エステル；ジイソプロポキシビス(アセチルアセテート)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン等の有機チタンキレート化合物；アルミニウムトリ(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリ(エチルアセトアセテート)等

の有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラ(アセチルアセトネート)、ジルコニウムテトラブチレート等の有機アルミニウム化合物；ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ブチルスズ-2-エチルヘキソエート等の有機スズ化合物；ナフテン酸スズ、オレイン酸スズ、ブチル酸スズ、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機カルボン酸の金属塩；ヘキシルアミン、磷酸ドデシルアミン等のアミン化合物、およびその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、硝酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン；グアニジル基含有有機ケイ素化合物等が挙げられる。

【0021】本組成物において、この縮合反応用触媒の含有量は任意量であるが、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、特に、0.1~10重量部であることが好ましい。これは、この触媒が必須である場合、この触媒の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる組成物の貯蔵安定性が低下する傾向があるからである。

【0022】また、本組成物がフリーラジカル反応硬化型のものであると、(B)成分は有機過酸化物である。この有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチルビス(2,5-ト-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-ト-ブチルパーオキサイド、ト-ブチルパーベンゾエートが挙げられる。この有機過酸化物の添加量は、上記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~5重量部の範囲内となる量であることが好ましい。

【0023】(C)成分の熱伝導性充填剤は、得られるシリコーンゴムに熱伝導性を付与するための成分であり、アルミニウム粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の金属系粉末；アルミナ粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化ベリリウム粉末、酸化クロム粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物系粉末；窒化ホウ素粉末、窒化アルミニウム粉末等の金属窒化物系粉末；炭化ホウ素粉末、炭化チタン粉末、炭化珪素粉末等の金属炭化物系粉末が例示され、特に、得られるシリコーンゴムに電気絶縁性が必要な場合は、金属酸化物系粉末、金属窒化物系粉末、または金属炭化物系粉末であることが好ましく、特に、アルミナ粉末が好ましい。(C)成分の熱伝導性充填剤として、前記のような粉末を1種用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。(C)成分の平均粒径は限定されないが、好ましくは、0.1~100μmである。また、(C)成分の熱伝導性充填剤としてアルミナ粉末を用いる場合には、(C-1)平均粒径が5~50μmである球状のアルミナ粉末と(C-2)平均粒径が0.1~5μ

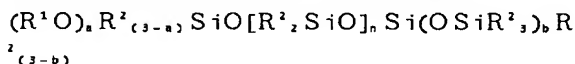
mである球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物を用いることが好ましく、特に、(C-1)成分30~90重量%と(C-2)成分10~60重量%からなる混合物であることが好ましい。

【0024】(C)成分の含有量は限定されないが、良好な熱伝導性を有するシリコーンゴムを形成するためには、(A)成分100重量部に対して500~2,500重量部であることが好ましく、さらには、500~2,000重量部であることが好ましく、特に、800~2,000重量部であることが好ましい。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴム組成物を長期間保存したときに熱伝導性充填剤が沈降分離したり、得られるシリコーンゴムの熱伝導性が不十分となるおそれがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物中に熱伝導性充填剤を均一に分散できなくなるおそれがあるからである。

【0025】本組成物は、上記の(A)成分~(C)成分から少なくともなり、上記(C)成分の表面が(D)成分のオリゴシロキサンで処理されてなることを特徴とする。この(D)成分は高熱伝導性のシリコーンゴムを得るために、(C)成分の熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性および成形性が良好であるという本組成物の特徴を付与する成分であり、一般式：



で表されるオリゴシロキサン、または一般式：



で表されるオリゴシロキサンである。上式中のR¹はアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1~4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、上式中のR²は同種もしくは異種の脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基、2-メチルウンデシル基、1-ヘキシルヘブチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の環状アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロピル基等のアラールキル基等が挙げられ、好ましくは、直鎖状アルキル基である。また、上式中のaは1~3の整数であり、好ま

11

しくは3である。また、上式中のbは1～3の整数であり、好ましくは3である。また、上式中のnは0以上の整数であり、好ましくは、0～100の整数であり、より好ましくは、0～50の整数であり、特に好ましくは、0～10の整数である。

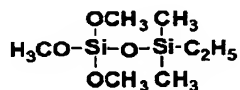
【0026】この(D)成分のオリゴシロキサンを調製する方法としては、例えば、一般式：



で表されるオリゴシロキサンと一分子中に脂肪族二重結合を一個有する炭化水素化合物とを白金系触媒により付加反応させる方法が挙げられる。このオリゴシロキサンとしては、例えば、トリメトキシシロキシジメチルシラン、トリエトキシシロキシジメチルシラン、トリプロポキシシロキシジメチルシラン等のトリアルコキシシロキシジアルキルシラン化合物；ビス(ジメチルシロキシ)ジメトキシシラン、ビス(ジメチルシロキシ)ジエトキシシラン、ビス(ジメチルシロキシ)ジプロポキシシラン、ビス(ジメチルシロキシ)ジブトキシシラン等のビス(ジアルキルシロキシ)ジアルコキシシラン化合物；トリス(ジメチルシロキシ)メトキシシラン、トリス(ジメチルシロキシ)エトキシシラン、トリス(ジメチルシロキシ)プロポキシシラン、トリス(ジメチルシロキシ)ブトキシシラン等のトリス(ジアルキルシロキシ)アルコキシシラン化合物が挙げられる。また、この炭化水素化合物としては、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、6-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エコイセン等の直鎖状脂肪族炭化水素化合物；2-メチルウンデセン等の分岐鎖状脂肪族炭化水素化合物；シクロドデセン等の環状脂肪族炭化水素化合物；2-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)プロペン等の脂肪族二重結合含有芳香族炭化水素化合物が挙げられる。また、白金系触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

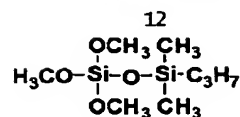
【0027】このような(D)成分のオリゴシロキサンとして、例えば、前者のオリゴシロキサンとしては、次のような化合物が例示される。

【化1】

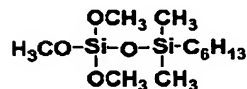


【化2】

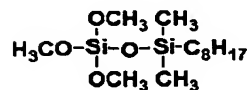
【化3】



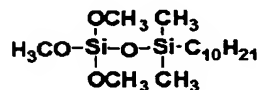
【化4】



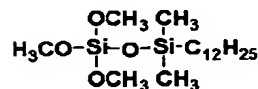
【化5】



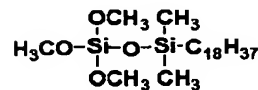
【化6】



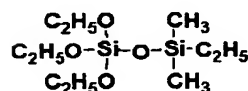
【化7】



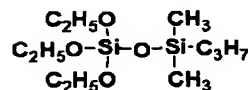
【化8】



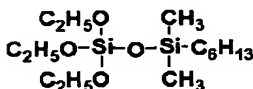
【化9】



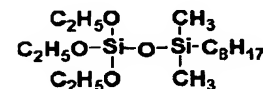
【化10】



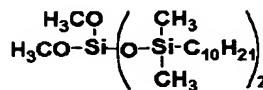
【化11】



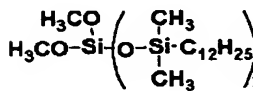
【化12】

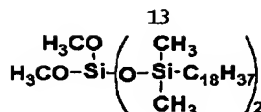


【化13】



【化14】





また、(D)成分のオリゴシロキサンとして、例えば、後者のオリゴシロキサンとして次のような化合物が例示される。

(CH₃O)₃SiO[(CH₃)₂SiO]₂Si(CH₃)₃,
(C₂H₅O)₃SiO[(CH₃)₂SiO]₂Si(CH₃)₃,
(CH₃O)₂CH₂SiO[(CH₃)₂SiO]₂Si(CH₃)₃,
(CH₃O)₃SiO[(CH₃)₂SiO]₁₀Si(CH₃)₃,

【0028】(D)成分は、(C)成分の表面を処理して、得られる熱伝導性シリコンゴム組成物中への分散性を向上できる量であれば特に限定されないが、好ましくは、(C)成分100重量部に対して0.1~10重量部であり、特に好ましくは、0.1~5重量部である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、熱伝導性充填剤を多量に含有した場合に、得られるシリコンゴム組成物の成形性が低下したり、得られるシリコンゴム組成物の貯蔵中に熱伝導性充填剤が沈降分離しやすくなるからであり、一方、上記範囲の上限を

【0029】(C)成分の表面を(D)成分で処理する方法としては、例えば、(C)成分と(D)成分を混合して、(C)成分の表面を予め(D)成分で処理する方法、(A)成分と(C)成分を混合した後、(D)成分を混合して、(A)成分中で(C)成分の表面を(D)成分で処理する方法が挙げられる。このようにして得られた本組成物中には、(D)成分は(C)成分の表面を処理した状態で含有されるが、(D)成分が単に含有されていてもよい。

【0030】さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、ヒュームド酸化チタン等の充填剤、この充填剤の表面を有機ケイ素化合物により疎水化処理した充填剤；アセチレン系化合物、ヒドラジン系化合物、フォスフィン系化合物、メルカプタン系化合物等の付加反応抑制剤；その他、顔料、染料、蛍光染料、耐熱添加剤、トリアゾール系化合物以外の難燃性付与剤、可塑剤、接着付与剤を含有してもよい。

【0031】本組成物を硬化させる方法は限定されず、例えば、本組成物を成形後、室温で放置する方法、本組成物を成形後、50~200℃に加熱する方法が挙げられる。また、このようにして得られるシリコンゴムの性状は限定されないが、例えば、高硬度のゴム状から低硬度のゴム状、すなわちゲル状が挙げられ、得られるシリコンゴムを放熱材料として部材に十分に密着させることができ、また、取扱性が良好であることから、JIS K 6253に規定のタイプEデュロメータ硬さが5~90の範囲内であるものが好ましい。

【0032】

【実施例】本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の特性は25℃における値である。また、熱伝導性シリコンゴム組成物の特性は次のようにして測定した。

【熱伝導性シリコンゴム組成物のちょう度】50mlのガラス製ビーカーに熱伝導性シリコンゴム組成物を注入した後、この組成物の1/4ちょう度をJIS K 2220に規定の方法により測定した。なお、ちょう度の値が大きいのことは、熱伝導性シリコンゴム組成物の可塑性が大きく、取扱性が優れることを意味する。

【熱伝導性シリコンゴム組成物の成形性】ヒドロシリル化反応硬化型の熱伝導性シリコンゴム組成物を厚さ1mmとなるように50μmのPET(ポリエチレンテレフタレート)製フィルムの上に挟み込み、100℃×30分間加熱硬化させた。その後、PETフィルムを剥がし取り、シリコンゴムシートを成形できたかどうかを観察し、シートを問題無く成形できた場合を、○：成形性良好、一部分凝集破壊したもののシートに成形できた部分があった場合を、△：成形性やや不良、大部分が凝集破壊してシートに成形できなかった場合を、×：成形性不良、として評価した。また、縮合反応硬化型の熱伝導性シリコンゴム組成物を厚さ1mmとなるように50μmのPET製フィルム上にコーティングし、室温で1週間放置した後、PETフィルムを剥がし取り、シリコンゴムシートを成形できたかどうかを観察し、上記と同様に評価した。

【シリコンゴムの熱伝導率】シリコンゴムの熱伝導率をJIS R 2616に規定の熱線法に従って、京都電子工業株式会社製の迅速熱伝導率計 QTM-500により測定した。

【シリコンゴムの硬さ】シリコンゴムの硬さを、JIS K 6253に規定のタイプEデュロメータにより測定した。

【0033】【実施例1】V-ブレンダー中に、平均粒径が10μmである真球状のアルミナ粉末450重量部、平均粒径が2.2μmである不定形状のアルミナ粉末450重量部、および式：



で表されるオリゴシロキサン5重量部を投入し、これを窒素ガス雰囲気下、160℃で2時間攪拌して、表面処理したアルミナ粉末を調製した。次いで、このアルミナ粉末全量に、粘度が930mPa・sであり、分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基とトリメチルシロキシ基で封鎖された、一分子中に平均1個のケイ素原子結合ビニル基を有するジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.11重量%)98重量部、粘度が4mPa・sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.78重量%)0.54

重量部、および白金含有量が0.5重量%である白金の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体0.2重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0034】[比較例1] 実施例1において、表面処理したアルミナ粉末の代わりに、V-ブレンダー中に、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末450重量部、平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末450重量部、およびメチルトリメトキシシラン10重量部を投入し、これを窒素ガス雰囲気下、160℃で2時間攪拌して、表面処理したアルミナ粉末を用いた以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0035】[比較例2] 比較例1において、表面処理したアルミナ粉末の代わりに、V-ブレンダー中に、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末350重量部、平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末400重量部、およびメチルトリメトキシシラン5重量部を投入し、これを窒素ガス雰囲気下、160℃で2時間攪拌して、表面処理したアルミナ粉末を用いた以外は比較例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0036】[比較例3] 実施例1において、表面処理したアルミナ粉末の代わりに、V-ブレンダー中に、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末450重量部、平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末450重量部、および式： $(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]$, $Si(CH_3)_3$ で表されるオリゴシロキサン5重量部を投入し、これを窒素ガス雰囲気下、160℃で2時間攪拌して、表面処理したアルミナ粉末を用いた以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0037】[比較例4] 実施例1において、粘度が4mPa \cdot sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマーの配合量を0.49重量部とし、表面処理したアルミナ粉末の代わりに、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末450重量部と平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末450重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0038】[実施例2] 粘度が360mPa \cdot sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.48重量%)95重量部、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末

450重量部、平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末450重量部、および式：

$(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]$, $Si(CH_3)_3$ で表されるオリゴシロキサン10重量部を混合した後、これに粘度が16mPa \cdot sである分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.13重量%)0.87重量部、粘度が4mPa \cdot sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.78重量%)0.87重量部、および白金含有量が0.5重量%である白金の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体0.2重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0039】[比較例5] 実施例2において、粘度が360mPa \cdot sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.13重量%)0.87重量部、および白金含有量が0.5重量%である白金の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体0.2重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0040】[実施例3] 粘度が800mPa \cdot sであり、式： $(CH_3)_2SiO_{1.2}$ で表されるシロキサン単位93.50モル%、式： $CH_3SiO_{1.2}$ で表されるシロキサン単位3.30モル%、式： $(CH_3)_3SiO_{1.2}$ で表されるシロキサン単位2.60モル%、および式： $(CH_3)_2C(H_2=CH)SiO_{1.2}$ で表されるシロキサン単位0.60モル%からなるオルガノポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.22重量%)94重量部、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末450重量部、平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末450重量部、および式： $(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]$, $Si(CH_3)_3$ で表されるオリゴシロキサン5重量部を混合した後、これに粘度が16mPa \cdot sである分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.13重量%)6.03重量部、および白金含有量が0.5重量%である白金の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体0.2重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0041】[実施例4] 粘度が700mPa \cdot sである分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン94重量部、平均粒径が10 μ mである真球状のアルミナ粉末450重量部、平均粒径が2.2 μ mである不定形状のアルミナ粉末450重量部、および式： $(CH_3)_2SiO$, $SiOSi(CH_3)_2C_{12}H_{25}$ 、

で表されるオリゴシロキサン5重量部を混合した後、これにメチルトリメトキシシラン3重量部、およびテトラ(n-ブチル)チタネート3重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0042】【比較例6】実施例4において、オリゴシ*

*ロキサンの代わりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3重量部を配合した以外は実施例4と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性を表1に示した。

【0043】

【表1】

区 分 項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ちょう度 (mm/10)	80	90	85	77	40	85	25	20	18	28
成形性	○	○	○~△	○	×~△	○	×	×	×	×~△
熱伝導率 (W/m·k)	5.2	4.8	4.5	4.5	3.8	1.8	—	—	—	4.5
硬さ	37	55	45	52	58	50	—	—	—	30

【0044】

【発明の効果】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、高熱伝導性のシリコーンゴムを得るために、熱伝導※

※性充填剤を多量に含有しても、取扱性および成形性が良好であるという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 大川 直
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内
(72)発明者 尼子 雅章
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

Fターム(参考) 4J002 CP031 CP032 CP041 DA077
DA087 DA097 DD076 DE077
DE097 DE147 EE046 EG026
EG046 EG086 EK046 EN136
EX016 EX036 EZ006 EZ046
FB097 FD017 FD142 FD146
4J035 BA01 BA04 BA06 CA021
CA141 LA03 LB15 LB20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)